Beiträge

zur

Kenntniss der mono- und diacylirten 1. 3 Diketone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Leopold Falk

Mitau (Russland).

Aachen

Druck von C. H. Georgi.

1894.

Beiträge

zur

Kenntniss der mono- und diacylirten 1. 3 Diketone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Leopold Falk

Mitau (Russland).

Aachen

Druck von C. H. Georgi.

1894.

Meinen Brüdern

Gustav und Eduard

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen auf Anregung des Herrn Prof. Dr. L. Claisen und unter dessen liebenswürdiger Leitung ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Prof. Claisen, fühle ich mich für die stets bereite Unterstützung durch Rath und That bei dieser Untersuchung zu wärmstem Danke verpflichtet.

Einleitung.

Vor einiger Zeit hat Claisen[1]) die bemerkenswerthe Beobachtung gemacht, dass das aus Benzoylaceton durch Benzoylirung entstehende *Dibenzoylaceton* oder *Acetyl-Dibenzoyl-Methan*

$$C\begin{cases} \diagup CO - CH_3 \\ - CO - C_6H_5 \\ - CO - C_6H_5 \\ \diagdown H \end{cases}$$

in 2 Isomeren auftritt, welche sich leicht in einander umwandeln lassen. Das eine verhält sich wie eine Säure und löst sich leicht in wässerigen Alkalicarbonaten. Das andere ist in Alkalicarbonaten unlöslich; von kaustischen Alkalien wird es langsam gelöst, aber nicht als solches, sondern unter Bildung der Alkalisalze der ersten Modifikation.

Claisen nennt die erste Form die acide und die zweite die neutrale; die zweite hält er für das eigentliche Triketon

$$C\begin{cases} \diagup CO - CH_3 \\ - CO - C_6H_5 \\ - CO - C_6H_5 \\ \diagdown H \end{cases}$$

die erste für das hydroxylhaltige Isomere

$$C\begin{cases} = C(OH) - CH_3 \\ - CO - C_6H_5 \\ \diagdown CO - C_6H_5. \end{cases}$$

Die Richtigkeit dieser Erklärung vorausgesetzt, würde hier also der erste Fall vorliegen, dass von

[1]) Liebigs Annalen 277, 184.

einer Verbindung, die ein leicht verschiebbares Wasserstoffatom enthält, die *beiden* durch die Theorie angezeigten Isomeren isolirbar sind. Da von der weiteren Untersuchung dieser Verhältnisse interessante Aufklärungen über das Wesen der Tautomerie zu erwarten waren, habe ich es auf Anregung von Herrn Professor Claisen unternommen, sowohl den vorliegenden Fall näher zu studiren, wie auch bei anderen Triketonen auf das Auftreten ähnlicher Isomeren zu fahnden. Die von mir erlangten Resultate lassen sich kurz folgendermassen zusammenfassen.

Zunächst war es erwünscht, festzustellen, ob beide Verbindungen — das gewöhnliche Dibenzoylaceton (die acide Form) und das Isodibenzoylaceton (die neutrale Form) — gleiche Molekulargrösse besitzen. Aus der kryoskopischen Untersuchung ergab sich, dass dies wirklich der Fall ist. Polymerie (physikalische Isomerie) ist also ausgelassen und können die Unterschiede zwischen den beiden Formen nur auf strukturchemischen oder stereochemischen Differenzen beruhen. Auf diesen Punkt, ob die Verbindungen struktur- oder stereoisomer sind, werde ich noch weiter unten (bei dem Tribenzoylmethan) zurückkommen. Weiterhin war es wichtig, die wechselseitigen Umwandlungen der beiden Isomeren näher zu studiren und die Bedingungen festzustellen, unter denen sie stattfinden. Es zeigte sich, dass das gewöhnliche Dibenzoylaceton schon bei längerem Aufbewahren in die Isoverbindung übergeht. Sehr rasch erfolgt diese Umlagerung bei 85°. Dies klärt die eigenthümlichen Schmelzpunktverhältnisse auf, welche Claisen bei dem Dibenzoylaceton (dem gewöhnlichen) beobachtete. Im Capillarrohr mässig rasch erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 80 – 85°, wird dann bei langsam gesteigerter Temperatur

wieder fest und schmilzt zum zweiten Mal bei 99—101°. Zweifellos ist 80—85° die eigentliche Schmelztemperatur des gewöhnlichen Dibenzoylacetons; das nachherige Festwerden beruht auf der Umwandlung in die Isoverbindung und der zweite Schmelzpunkt 99—101° ist daher der eines nicht völlig reinen Isodibenzoylacetons (rein schmilzt dasselbe bei 107—110°).

Hingegen fand sich, dass beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (auf 120°) die Schmelze nach dem Erstarren fast ausschliesslich wieder aus dem gewöhnlichen Dibenzoylaceton besteht. Genau dasselbe Resultat wurde beim Erhitzen von „Iso" auf 120° erhalten; die Schmelze war in ihrer Zusammensetzung[1]) (vorwiegend gewöhnliches Dibenzoylaceton mit Beimengung von wenig „Iso") völlig identisch mit der ersten. Somit ist bei gewöhnlicher Temperatur und bis circa 90° die Isomodifikation die beständigere; bei höherer Temperatur die gewöhnliche Modifikation.

Bestimmt kann man hiernach sagen, dass, wenn das Dibenzoylaceton eine Flüssigkeit wäre, es ein Gemenge der beiden Modifikationen sein würde, dessen Zusammensetzung mit der Temperatur wechselt.

Zur Darstellung der Isomodifikation soll nach Claisen die gewöhnliche Modifikation aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Ich fand indessen im Gegentheil, dass „Iso" beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in der Wärme grösstentheils wieder in gewöhnliches Dibenzoylaceton übergeht. Auch

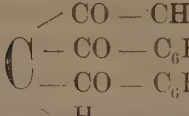
[1]) Zur Feststellung der Mengenverhältnisse war es nöthig, ein annähernd quantitatives Trennungsverfahren für die beiden Modifikationen ausfindig zu machen. Dasselbe, auf der Behandlung mit sehr verdünnter Sodalösung beruhend, ist im experimentellen Theil ausführlicher beschrieben.

hier hat sich gezeigt, dass, mag man von der einen oder anderen Form ausgehen, die Krystallisationen, die man aus Alkohol erhält, von identischer Zusammensetzung sind (grösstentheils gewöhnliches Dibenzoylaceton und wenig „Iso“). Beträchtlicher erfolgt die Umwandlung in Iso nur mit *wasserhaltigem Alkohol*, fast vollständig beim Auflösen in heissem 50 prozentigem Alkohol. Die hiernach sich aufdrängende Vermuthung, der Isokörper möchte ein Hydrat des gewöhnlichen Dibenzoylacetons sein, wurde durch erneute Analysen wiederlegt; sie ist übrigens auch nicht vereinbar mit der schon erwähnten Thatsache, dass die Umwandlung auch durch blosses Erhitzen der trockenen Substanz auf 70° bewirkt werden kann.

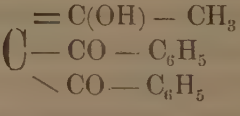
Hinsichtlich der sonstigen zahlreichen Umwandlungen und Rückumwandlungen muss auf den speziellen Theil verwiesen werden.

Was nun die Erklärung dieser Isomerie anbetrifft, so sind für das Dibenzoylaceton 3 Strukturisomere möglich

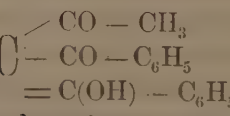
I



II

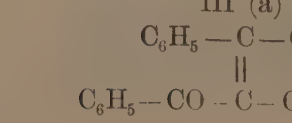


III



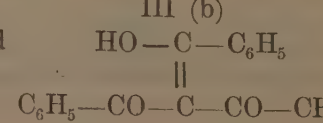
III könnte ausserdem in 2 stereoisomeren Formen auftreten:

III (a)

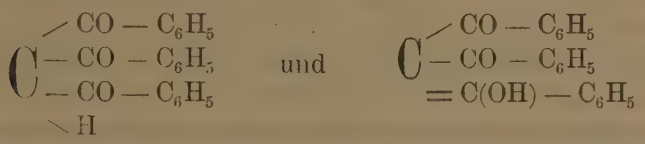


und

III (b)



Bedeutend einfacher liegen die Verhältnisse beim Tribenzoylmethan $CH(CO.\ C_6H_5)_3$. Tritt hier dieselbe Isomerie auf, so kann sie nur durch die beiden Formeln



erklärt werden; andere Formeln sind nicht denkbar, speziell ist jede stereochemische Verschiedenheit ausgeschlossen.

Das bereits bekannte, von v. Baeyer und Perkin[1]) dargestellte Tribenzoylmethan zeigt nun nach der von seinen Entdeckern gegebenen Beschreibung viel grössere Aehnlichkeit mit dem Isodibenzoylaceton als mit dem gewöhnlichen Dibenzoylaceton. Es ist unlöslich in Alkalicarbonaten, nur äusserst langsam löslich in wässerigen Alkalien und giebt mit Alkohol und Eisenchlorid nur eine schwache Orangefärbung. Es frug sich also: kann aus diesem neutralen Tribenzoylmethan auch die zweite acide (dem gewöhnlichen Dibenzoylaceton entsprechende) Form erhalten werden?

Diese acide Modifikation lässt sich nun in der That leicht gewinnen, indem man das Tribenzoylmethan unter Eiskühlung mit Alkohol und der berechneten Menge Natriumaethylat zusammenbringt. Bei nachherigem Zufügen von Wasser löst sich das Ganze klar mit gelber Farbe auf; fällt man dann unter Eiskühlung mit Kohlensäure, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der in seinen Eigenschaften total von dem bekannten Tribenzoylmethan verschieden ist. Er ist äusserst leicht lös-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2135.

lich in wässeriger Soda; sehr leicht auch in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton, worin die ursprüngliche Verbindung nur spurenweise löslich ist; in Alkohol- und Acetonlösung giebt er mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung. Aber der Körper ist viel unbeständiger wie das acide Dibenzoylaceton; man braucht die Acetonlösung nur gelinde zu erwärmen, so erfüllt sie sich sofort mit den schönen Nadeln des „neutralen" Körpers; beim Uebergiessen mit Eisessig erfolgt die Umwandlung momentan in der Kälte, beim Aufbewahren der trockenen Substanz in 2—3 Tagen.

Ist nun die von Claisen gegebene Erklärung richtig, dass die neutrale Form das eigentliche Triketon, die acide das hydroxylhaltige Isomere darstellt, so stimmen die von mir gemachten Beobachtungen in vorzüglicher Weise mit einem von Claisen ausgesprochenen Satze überein, welcher übrigens auch durch die kürzlich veröffentlichten physikalischen Untersuchungen Brühls[1]) eine werthvolle Bestätigung erhalten hat. Nach Claisen soll bei Diketonen, Triketonen und ähnlichen Körpern die Neigung zur Bildung der hydroxylhaltigen Form um so stärker vorhanden sein, je negativer die mit der CH_2- oder CH-Gruppe verbundenen Säureradikale sind. Da nun Acetyl bedeutend negativer ist als Benzoyl, so erklärt es sich leicht, dass in der Reihe

$$CHA_3 \quad CHA_2B \quad CHAB_2 \quad CHB_3,$$

worin A Acetyl und B Benzoyl bedeutet, die Neigung zur Bildung der aciden Form vom ersten zum letzten Gliede hin abnimmt. Beim Tribenzoylmethan ist nur die neutrale Form beständig, beim Dibenzoylacetylmethan sind beide Formen von annähernd

[1]) Journ. f. pract. Chemie, Bd. 50, Seite 220.

gleicher Beständigkeit; beim Benzoyldiacetyl- und beim Triacetylmethan habe ich die neutrale Form überhaupt nicht erhalten können.

Bei Gelegenheit dieser Untersuchungen ist es mir auch gelungen, die Darstellung der Triketone erheblich zu verbessern und erleichtern.

Wie Claisen gezeigt hat, findet bei der Einwirkung von Acylchloriden (RCl) auf Natriumdiketone $CHNaR_2$ nicht einfach die Umsetzung

$$CHNaR_2 + RCl = CHR_3 + NaCl$$

statt, vielmehr verläuft der Vorgang in complizirterer Weise, unter Regenerirung der Hälfte des Diketons, nach der Gleichung

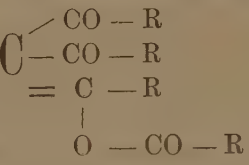
$$2\,CHNaR_2 + RCl = CNaR_3 + CH_2R_2 + NaCl.$$

Durch Anwendung gewisser, im experimentellen Theile näher zu beschreibender Kunstgriffe lässt sich aber das regenerirte Diketon aufs neue in die Reaktion einführen, so dass man eine nahezu quantitative Ausbeute an dem Triketon erlangt. — Noch besser eignet sich zur Darstellung der Triketone ein anderes Verfahren, auf welches Herr Professor Claisen[1]) mich aufmerksam zu machen, die Freundlichkeit hatte. Man bringt das als Ausgangspunkt dienende Diketon (in einem indifferenten Lösungsmittel) zusammen mit trockenem fein gepulvertem Natrium oder Kaliumcarbonat und lässt in der Wärme Säurechloride oder Säureanhydride einwirken; es tritt dann Umsetzung nach der folgenden Gleichung ein

$$CH_2R_2 + RCl + K_2CO_3 = CHR_3 + KCl + KHCO_3.$$

[1]) Derselbe hatte das Verfahren schon zur Darstellung des Monobenzoylacetessigäthers benutzt.

Sehr gut eignet sich diese Methode auch zur Darstellung der *sogenannten* Tetraketone, die von Claisen als Verbindungen der allgemeinen Formel



erkannt worden sind.

Um sie zu erhalten, braucht man nur mit einer grösseren Menge Alkalicarbonat und Acylchlorid (von letzterem mindestens 2 Moleküle) auf die Diketone einzuwirken; z. B.:

$$C_{15}H_{12}O_2 + 2\,C_7H_5O.Cl + 2\,K^2CO^3$$

Dibenzoylmethan

$$= (C_{15}H_{10}O_2)(C_7H_5O)_2 + 2\,KCl + 2\,KHCO_3$$

Dibenzoylirtes Dibenzoylmethan.

Das in solcher Weise aus Dibenzoylmethan entstehende Produkt (Schmelzpunkt 120—121°) ist verschieden von dem Perkin'schen „Tetrabenzoylmethan" vom Schmelzpunkte 260—270°.[1]) Die von Perkin beschriebene Verbindung habe ich weder nach dem von ihm angegebenen Verfahren noch sonst auf irgend eine Weise erhalten können.

Der in dieser Dissertation behandelte Stoff lässt sich in folgender Weise gruppiren:

I. *Dibenzoylaceton* (*Acetyldibenzoylmethan*). Darstellung aus Benzoylaceton. — Umwandlung in Isodibenzoylaceton. — Molekulargewicht, Eigenschaften und gegenseitige Umwandlung der beiden Isomeren.

II. *Dibenzoylirtes Benzoylaceton.*

III. Darstellung von *mono- und dibenzoylirtem Acetylaceton.*

[1]) Journ. chem. Soc. 47, 252.

IV. *Tribenzoylmethan.* — Methoden zu seiner Darstellung. — Umwandlung in die acide Form. — Eigenschaften und gegenseitige Umwandlung der beiden Isomeren.

V. *Dibenzoylirtes Dibenzoylmethan.*

VI. *α-Naphtoylirtes Tribenzoylmethan.*

VII. *Parabrombenzoylderivate des Dibenzoylmethans.*

VIII. *Parabrombenzoylirung des Tribenzoylmethans.*

IX. *Parabrombenzoylirung des Benzoylacetons.*

Experimenteller Theil.

I. Benzoylirung des Benzoylacetons

Monobenzoylirung des Benzoylacetons.

Nach Angabe von Claisen (Liebigs Annalen 277, 197) wird monobenzoylirtes Benzoylaceton am besten so erhalten, dass man auf 1 Molekül Benzoylchlorid 2 Moleküle Kaliumbenzoylaceton einwirken lässt, wobei die Umsetzung nach folgender Gleichung erfolgt:

2 Moleküle Kaliumbenzoylaceton + 1 Molek. Benzoylchlorit = 1 Mol. Kaliumdibenzoylaceton + 1 Molekül Benzoylaceton + KCl.

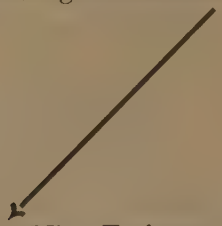
Eine Wiederholung des Versuchs in grösserem Massstabe zeigte, dass die Ausbeute dabei doch sehr zu wünschen lässt. Je 10 gr Kaliumbenzoylaceton [1])

[1]) Man erhält dieses Salz, indem man einer Lösung von Benzoylaceton in dem 8 fachen Gewicht absoluten Aethers unter Eiskühlung die berechnete Menge von etwa 30 % methylalkoholischem Kali zufügt. Das sofort reichlich als weisser krystallinischer Niederschlag abgeschiedene Kaliumsalz wird nach einer halben Stunde abgesaugt, mit etwas Aether gewaschen und im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet. Es bildet kleine, fast weisse Blättchen von schwachem Silberglanz. Nach einer Analyse von Herrn Fette (vergl. dessen Inaugural-Dissertationen, München 1894) scheint das Salz ein Molekül H_2O zu erhalten, also durch direkte Addition von KHO an Benzoylaceton gebildet worden zu sein. Die Ausbeute entspricht nahezu der berechneten (60 gr Kaliumsalz aus 50 gr Benzoylaceton.)

wurden in 40 gr absolutem Aether suspendirt und 3,5 gr Benzoylchlorid ohne Abkühlung zugefügt. Ohne sich aufzulösen, färbte sich das Kaliumsalz gelb und nach einigem Stehen trat ein gelindes Aufkochen ein. Nach 24 stündigem Stehen wurden 60 gr Eiswasser zugegeben und die gelbe wässerige Lösung von dem aufschwimmenden Aether getrennt. Nach Verjagen des gelösten Aethers durch einen Luftstrom säuerte ich mit Essigsäure eben an und fällte das Dibenzoylaceton durch längeres (mehrstündiges) Einleiten von CO_2.

Aus 100 gr. angewandten Salzes wurden 36 gr. von diesem rohen Dibenzoylaceton gewonnen, dem aber, nach dem Geruch und viel zu niedrigen Schmelzpunkt zu urtheilen, noch beträchtliche Mengen Benzoylaceton beigemengt waren. Die weitere Reinigung und das Mengenverhältniss zwischen entstandenem Dibenzoylaceton ergeben sich aus der folgenden Tabelle:

Verarbeitet 100 gr Kaliumbenzoylaceton und 35 gr action ausgeschüttelt mit 600 gr Eiswasser.



I. *Wässerige Lösung.* Mit Essigsäure neutralisirt und mit CO_2 gefällt. Niederschlag 36 gr. (Unreines Dibenzoylaceton.) Niederschlag abgesaugt, mit concentrirter Sodalösung digerirt und von dem ungelöst gebliebenen abgesaugt.

Ungelöst geblieben 7,2 gr meistens Benzoylaceton. Dieses nochmals (zweimal) mit conc. Sodalösung in der Kälte digerirt, Lösung abgesaugt, mit H_2O verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Bei Fällung der Lösung mit CO_2 erhalten nur 1 gr ziemlich unreines Dibenzoylaceton.

Sodalösung mit Wasser ausgeschüttelt.

Sodalösung mit Essigsäure neutralisirt und mit CO_2 gefällt. Fällung 13 gr; ziemlich reines Dibenzoylaceton, bei 80° erweichend und bei 101—102° schmelzend. Nachfällung mit Essigsäure ergab noch 3,5 gr von demselben Schmelzpunkt. *Also im Ganzen 16,5 gr reines Dibenzoylaceton.*

Benzoylchlorid in 400 gr Aether. Nach beendeter Re-

II. *Aetherische Lösung* wurde einmal mit je 200 ccm concentrirter Sodalösung ausgeschüttelt. Die Sodalösung gab beim Fällen mit CO_2 nur 0,5 gr. Aether dann so oft mit Normalkali ausgeschüttelt, bis eine Probe des Aethers auf Zusatz von Alkohol und Eisenchlorid keine Rothfärbung mehr gab. Aus der alkalischen Lösung fällte eingeleitete CO_2 25 gr Benzoylaceton.

verdünnt und mit Aether

Aether hinterliess verdunstet 8 gr Benzoylaceton.

Das Vorige bestätigt den von Claisen angenommenen Reaktionsverlauf insofern, als nach beendeter Umsetzung alles Dibenzoylaceton als Kaliumsalz, das meiste Benzoylaceton in freiem Zustande vorhanden ist. Erhalten wurden von letzterem circa 40 gr, von Dibenzoylaceton (reinem) nur 16 gr, was zum Theil wohl der leichten Zersetzlichkeit dieses Körpers in alkalischer Lösung zuzuschreiben ist. Zugleich zeigen diese Versuche, dass auch Benzoylaceton, namentlich bei Gegenwart von Dibenzoylaceton nicht unbeträchtlich von concentrirter Sodalösung gelöst wird, dass es aber durch Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Aether dieser Lösung wieder entzogen werden kann, während das Dibenzoylaceton gelöst bleibt.

Bei Versuchen, die Darstellung des Dibenzoylacetons bequemer und ausgiebiger zu machen, zeigte sich zunächst, dass der Körper auch entsteht, wenn man auf eine Lösung von Benzoylaceton (2 Molekülen) in alkoholischem Natriumaethylat (2 Molekülen) Benzoylchlorid (1 Molekül) einwirken lässt. 2,3 gr Natrium löste ich in 50 ccm absolutem Alkohol, liess erkalten und fügte 18,2 gr Benzoylaceton hinzu. Ohne die Lösung lange stehen zu lassen, (es scheidet sich sonst Natriumbenzoylaceton krystallinisch ab) versetzte ich sie unter Eiskühlung allmählich mit 7 gr Benzoylchlorid und liess 2 Stunden bei 0° und 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Flüssigkeit war dann röthlich-gelb gefärbt und am Boden hatte sich etwas NaCl abgeschieden. Bei nachherigem Eingiessen in Eiswasser fiel reichlich Benzoylaceton als bald erstarrendes Oel aus. Es wurde noch Sodalösung zugegeben und nach einigem Digeriren damit in der Kälte von dem Benzoylaceton abgesaugt. Nach Abstumpfung des überschüssi-

gen Na_2CO_3 mit Essigsäure schüttelte ich nochmals mit Aether aus, entfernte den gelösten Aether durch einen Luftstrom und fällte unter Eiskühlung mit Essigsäure. Es wurden 4 gr sehr reines Dibenzoylaceton von Schmelzpunkt 100—101° erhalten.

Die Umsetzung war also auch hier wie im ersten Falle hauptsächlich nach der Gleichung:

2 Na B. Aceton + 1 Benzoylchlorid =
B. Aceton + Na B. B. Aceton + NaCl [1])
erfolgt.

Es wurde nunmehr, unter sonst denselben Bedingungen wie beim vorigen Versuch, die doppelte Menge Benzoylchlorid (14 gr) angewendet. Nach Ablauf der Reaction war die Lösung nicht röthlichgelb gefärbt, enthielt also kein Na B. B. Aceton; wohl aber hatte sich reichlicher ein weisser Niederschlag (NaCl) abgeschieden. Beim Eingiessen in Eiswasser erfolgte starke Oelabscheidung; das Oel roch durchdringend nach Benzoeäther. Die Lösung reagirte schwach alkalisch; wenig Essigsäure genügte, sie zu neutralisiren. Durch Zufügen von concentrirter Sodalösung wurde das vorhandene Dibenzoylaceton gelöst und das Ganze mit Aether ausgeschüttelt, zur Auflösung des Benzoeäthers und des Benzoylacetons. Nach Trennung der Schichten wurde die gelbe wässerige Lösung, nach Durchleiten eines Luftstromes und Abkühlen auf 0° mit Essigsäure gefällt. Der entstandene Niederschlag (Schmelzpunkt 101—102°) betrug 6 gr. Es scheint also unter diesen

[1]) B in dieser Gleichung = Benzoyl. Nach dieser Abkürzung, deren ich mich im Folgenden öfters bedienen werde, bedeutet also B. Aceton Benzoylaceton, B. B. Aceton Dibenzoylaceton u. s. w.

Bedingungen die Umsetzung weder nach der einfachen Gleichung:

1 Na B. Aceton + 1 C_6H_5. CO. Cl =
B. B. Aceton + NaCl

Noch auch nach der ebenfalls möglichen

2 Na B. Aceton + 2 C_6H_5. CO. Cl =
B. B. B. Aceton + B. Aceton + 2 NaCl

erfolgt zu sein, sondern unter Mitwirkung des Alkohols nach der folgenden:

2 Na B. Aceton + 2 C_6H_5. CO. Cl + C_2H_5. HO =
B. B. Aceton (freies) + B. Aceton + 2 NaCl
+ $C_6H_5COOC_2H_5$.

Man sieht also, dass wie die Methode auch modifizirt wird, immer die Hälfte des Benzoylacetons sich der Umsetzung entziehet und in freiem Zustande (nicht als Natriumsalz) wiedergewonnen wird. Zugleich aber ist damit auch der Weg angedeutet, die Umwandlung zu einer vollständigen zu machen. Angenommen, man habe Benzoylaceton mit alkoholischem Natriumaethylat und Benzoylchlorid nach der Gleichung reagiren lassen:

2 B. Aceton + 2 C_2H_5. ONa + 1 Benzoylchlorid = Na. B. B. Aceton + *B. Aceton* + NaCl + 2 C_2H_5. HO,

so brauchte man nach abgelaufener Reaction nur wieder neues Natriumaethylat und Benzoylchlorid und zwar halb so viel als zuerst angewandt, also diesmal 1 $NaOC_2H_5$ und $^1/_2$ Benzoylchlorid, zuzugeben, um erneute Umsetzung des regenerirten Benzoylacetons nach der folgenden Gleichung zu erzielen:

B. Aceton + C_2H_5. ONa + $^1/_2$ Benzoylchlorid
= $^1/_2$ Na. B. B. Aceton + $^1/_2$ Benzoylaceton
+ $^1/_2$ NaCl + C_2H_5. HO.

Nach abermals abgelaufener Reaction würde man dies mit $^1/_2$ C_2H_5. ONa und $^1/_4$ Benzoylchlorid, dann mit $^1/_4$ C_2H_5 ONa und $^1/_8$ Benzoylchlorid u. s. w.

wiederholen und würde sich so, ohne ihn allerdings jemals vollständig zu erreichen, dem Punkte der völligen Umwandlung des Benzoylacetons in Natriumdibenzoylaceton mehr und mehr nähern.[1]) Durch nachfolgenden Versuch fand sich diese Erwägung völlig bestätigt: Bereitet eine Lösung von 4,6 gr Natrium in 100 ccm Alkohol. In 50 ccm dieser Lösung 16,2 gr Benzoylaceton gelöst und unter Eiskühlung 7 gr Benzoylchlorid zugegeben; 2 Stunden in Eis und 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wieder auf 0° abgekühlt, neue 25 ccm der Na-aethylatlösung und 3,5 gr Benzoylchlorid zugefügt; 2 Stunden in Eis und 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dies nun genau in derselben Weise mit 12,5 ccm Na-aethylatlösung und 1,8 gr Benzoylchlorid und schliesslich mit 6,2 ccm Na-aethylatlösung und 0,9 gr Benzoylchlorid wiederholt. Die ganze röthlich-gelb gefärbte Mischung die Nacht über stehen gelassen, worauf sie zu einem dicken krystallinischen orangengelben Brei (Natriumsalz des B. B. Acetons) erstarrt war. Auf Zufügen von ziemlich viel Wasser löste sich alles bis auf eine mässige Oeltrübung auf; Benzoeäther war also in geringer Menge entstanden. Eisessig wurde nun zugegeben und waren bis zur Beendigung der Oelfällung 5 gr davon erforderlich. Dies deutete schon auf einen erheblich glatteren Verlauf der Reaction, da zur Zersetzung der theoretisch geforderten 28,8 gr Natriumdibenzoylaceton 6 gr Eisessig nöthig gewesen wären. Das am Boden abgeschiedene Oel begann auf Zufügen von Eis bald zu einer gelblich-bräunlichen krystallinischen Masse zu erstarren. Ohne

[1]) Entsprechend der unendlichen Reihe $1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{8} + \frac{1}{16} + \ldots\ldots\ldots$

das völlige Festwerden abzuwarten, wurden unter Eiskühlung 30 gr festes Natriumcarbonat (siccum, nicht krystallinische Soda) zugegeben; nach einigem Durchagitiren löste sich bald alles (bis auf eine kleine Menge von benzoeätherartig riechendem Oel) mit gelber Farbe auf. Das Oel wurde durch Ausäthern entfernt und hierauf so viel Essigsäure zugefügt, bis eine dauernde ölige Trübung entstand, die durch Zugeben von etwas Natriumcarbonat wieder beseitigt wurde. Nach nochmaligem Ausäthern entfernte ich den gelösten Aether durch einen Luftstrom und fällte die auf 0° abgekühlte Lösung mit Essigsäure. Der Niederschlag, fast sofort erstarrend, wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen nnd im Vacuum getrocknet. Er schmolz bei 99—101°, roch kaum nach Benzoylaceton und war bei einigem Schütteln vollständig in verdünntem Natriumcarbonat löslich. Seine Menge (aus 16,2 gr Benzoylaceton) betrug 17 gr.

Eine wesentliche Vereinfachung des Verfahrens ergab sich aus dem folgenden Versuch, bei welchem von Anfang an nur kleine Mengen Natriumaethylat und Benzoylchlorid zugefügt wurden und zwar immer im Verhältniss von 2 Molekülen $NaOC_2H_5$ zu 1 Molekül Benzoylchlorid:

16,2 gr Benzoylaceton gelöst in 75 ccm absolutem Alkohol (Lösung I). Ferner 4,6 gr Natrium in 100 ccm Alkohol gelöst und diese Lösung II in eine Bürette gefüllt. In eine zweite Bürette gegeben 12 ccm Benzoylchlorid.[1]) Lösung I auf 0° abgekühlt und mit 10 ccm der Lösung II und darauf mit 1,2 ccm Benzoyl-

[1]) 11,6 ccm Benzoylchlorid = 14 gr; berechnet aus dem specifischen Gewicht des Chlorids 1,2142 bei 19°. (Kopp, Liebigs Annalen 95, 34.)

chlorid umsetzt. Gut geschüttelt, 4 Minuten stehen gelassen und dann denselben Zusatz wiederholt, so dass mit 10 Zusätzen die Operation in 40 Minuten beendet war. Jetzt noch eine Stunde in Eis und 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hierauf die zu einem röthlich-gelben Brei erstarrte Mischung in Eiswasser gegossen und die weitere Verarbeitung in der schon beschriebenen Weise ausgeführt. Ausbeute an Dibenzoylaceton (sehr rein, Schmelzpunkt 100—101°) 18 gr.

Ist diese Ausbeute auch befriedigend, so bleibt sie doch nicht unerheblich hinter der theoretisch geforderten Menge 26,6 gr zurück. Es konnte dies darauf beruhen, dass ein Theil des Benzoylchlorids sich mit dem Alkohol zu Benzoeäther und HCl zersetzte und dass durch letztere Benzoylaceton aus dem Natriumsalz frei gemacht wurde:

$$\text{Na B. Aceton} + C_6H_5\,CO.\,Cl + C_2H_5.\,HO = \text{B. Aceton} + C_6H_5.\,COOC_2H_5 + NaCl.$$

War dies die Ursache des Verlustes, so musste er sich durch einen etwas grösseren als den berechneten Zusatz von Natriumaethylat und Benzoylchlorid vermeiden oder doch vermindern lassen. Der Versuch wurde wie folgt ausgeführt:

Angewandt 16,2 Benzoylaceton in 75 ccm Alkohol. Bereitet eine Lösung von 9,2 gr Natrium in 200 ccm Alkohol. Zu der ersten Lösung nun unter denselben Bedingungen wie beim vorherigen Versuch (unter Eiskühlung und Pausen von 4 Minuten) 14 mal je 10 ccm der Na-aethylatlösung und 1,2 ccm Benzoylchlorid zugegeben. Sonstige Verarbeitung genau wie früher.

Ausbeute: 15 gr. Die Menge des B. B. Acetons wird also durch diese Abänderung nicht vermehrt

und muss der Verlauf durch eine andere Ursache (vielleicht durch die gleichzeitige Entstehung von Tribenzoylaceton) bedingt sein.

Auch zu dem Resultat dieser zwei letzten Versuche ist die Theorie leicht zu entwickeln. Angenommen, bei jedem der 10 Zusätze habe man m Moleküle Benzoylchlorid und 2 m Moleküle Natriumaethylat zugegeben, so wurden insgesammt 10 m Moleküle C_7H_5. O.Cl und 2×10 m Moleküle $NaOC_2H_5$ angewandt. Bei jedem der Zusätze hat sich folgende Reaction abgespielt:

2 m B. Aceton + 2 m $NaOC_2H_5$ + m Benzoylchlorid = m Na. B. B. Aceton + m B. Aceton + m NaCl + 2 m C_2H_5. HO.

Von Anfang an waren ebenso viele Moleküle Benzoylaceton vorhanden als (im Ganzen) Moleküle von Benzoylchlorid angewandt wurden, also 10 m Moleküle. Demnach hat man für den ersten Zusatz die Gleichung:

10 m B. Aceton + 2 m $NaOC_2H_5$ + m BCl = m Na B. B. Aceton + 9 m B. Aceton + m NaCl + 2 m C_2H_5. HO.

für den zweiten Zusatz:

9 m B. Aceton + 2 m $NaOC_2H_5$ + m B. Cl = m Na B. B. Aceton + 8 m B. Aceton + m NaCl + 2 m C_2H_5.HO u. s. w.

Man sieht, dass (ausgenommen den letzten Zusatz) das zugefügte Na-aethylat stets genügend Benzoylaceton vorfindet, um sich vollständig in Natriumbenzoylaceton zu verwandeln, so dass, obgleich die Menge des zugesetzten Natriumaethylats (nach Molekülen) immer doppelt so gross ist als die des Benzoylchlorids, thatsächlich Natriumaethylat selbst nie in der Lösung vorhanden sein kann. Denn für den

drittletzten und zweitletzten Zusatz hat man die Gleichungen:

3 m B. Aceton + 2 m $NaOC_2H_5$ + m B. Cl = m Na B. B. Aceton + 2 m B. Aceton + m NaCl + 2 C_2H_5 (HO)

und

2 m B. Aceton + 2 m $NaOC_2H_5$ + m BCl = Na B. B. Aceton + m B. Aceton + m NaCl + 2 m C_2H_5. HO.

Nur bei dem letzten der 10 Zusätze treffen auf noch vorhandene m Moleküle Benzoylaceton 2 m Moleküle Na-aethylat; $^1/_{10}$ des gesammten Benzoylchlorids wird also in Benzoeäther verwandelt werden, indem bei diesem zehnten Zusatz die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:

m B. Aceton + 2 m $NaOC_2H_5$ + m BeCl = m Na B. Aceton + m NaCl + m C_6H_5. CO. OC_2H_5 + m C_2H_5. HO.

Setzt man allgemein die Anzahl der Zusätze, die überhaupt gemacht werden, (statt 10) gleich x, und bezeichnet mit y die Anzahl der Zusätze, die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt gemacht worden sind, so lässt sich der Zustand der Mischung in jedem Moment (d. h. bis zum vorletzten Zusatze) durch die Gleichung wiedergeben:

x m Benzoylaceton + y (2 m $NaOC_2H_5$ + m B. Cl) = y m Na B. B. Aceton + (x-y) m B. Aceton + y (m NaCl + 2 m C_2H_5. HO).

Man sieht nun leicht ein, dass die durch den letzten Zusatz erfolgende Abweichung von der Hauptreaction um so geringer sein wird, je grösser man x (die Anzahl der Zusätze) nimmt, d. h. je kleiner jeder einzelne Zusatz ist. Die Abweichung sollte um so grösser sein, je kleiner x genommen wird, d. h. um so grösser jeder einzelne Zusatz ist. Nimmt

man x so klein wie möglich, gleich 1, d. h. fügt man in einem einzigen Zusatze sämmtliches Na-aethylat[1]) zu, so sollte die Nebenreaction zur Hauptreaction werden; es sollte dann alles so verlaufen, wie es nach dem Vorigen nur für den letzten Zusatz angenommen werden musste:

$$m\ B.\ Aceton + 2\ m\ C_2H_5\ ONa + m\ BCl = m\ Na\ B.\ Aceton + m\ NaCl + m\ B.\ OC_2H_5 + m\ C_2H_5.\ HO;$$

d. h. es sollte dann überhaupt kein Natriumdibenzoylaceton entstehen, sondern nur Natriumbenzoylaceton und Benzoeäther. Um zu sehen, ob dies in der That der Fall sei, wurde der folgende Versuch ausgeführt: 16,2 gr Benzoylaceton gelöst in 75 ccm Alkohol. Auf 0° abgekühlt und mit einer Lösung von 4,6 gr Natrium in 100 ccm Alkohol auf einmal versetzt. Dann unter beständiger Abkühlung 12 ccm Benzoylchlorid allmählich (im Verlauf von 10 Minuten) zugefügt. 1 Stunde in Eis, $5^1/_2$ Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. In Eiswasser gegossen, wobei eine starke ölige Trübung entstand. Mit Eisessig versetzt, bis die Oelfällung beendet; das Oel erstarrt zum Theil. Mit 30 gr Na_2CO_3 versetzt und gut durchgerührt, wobei der Niederschlag sich nicht löste und keine Gelbfärbung der Lösung eintrat. Mit Aether ausgeschüttelt; die Sodalösung giebt mit Essigsäure keine Fällung von Dibenzoylaceton. Die ätherische Lösung nochmals mit 10% Kalilauge ausgeschüttelt; aus dieser alkalischen Lösung fällte Essigsäure 14—15 gr Benzoylaceton, also nahezu ebensoviel als angewandt worden war. Der Aether endlich hinterliess beim Verdunsten ein

[1]) Bezüglich des Benzoylchlorids ist es natürlich gleichgültig, ob dasselbe nachher auf einmal oder allmählig zugegeben wird.

Oel, das beim Destilliren 10 gr Benzoeäther vom Sdp. 208—213° ergab.

Endlich wurde noch versucht, die Darstellung von freiem Benzoylaceton überhaupt zu umgehen und zur Umsetzung direkt das rohe Natriumbenzoylaceton zu benutzen, wie es durch Einwirkung von Natrium oder Natriumaethylat auf ein Gemenge von Essigäther und Acetophenon erhalten wird.

Versuch: 10 gr Natrium wurden als Band in einen Kolben gepresst, der 300 ccm absoluten Aether enthielt. Nach Verbinden des Kolbens mit einem Rückflusskühler wurde eine Mischung von 88 gr Essigäther und 48 gr Acetophenon ohne Abkühlung zugefügt, worauf sich nach 10 Minuten eine lebhafte Reaction einstellte, welche längere Zeit anhielt und nicht durch Abkühlung unterdrückt wurde. Nach einer Stunde war alles Natrium verschwunden und das Ganze in einen gelblichen Krystallbrei verwandelt. Es wurde noch $^3/_4$ Stunden am Rückflusskühler erwärmt, dann abgekühlt und das Natriumsalz abgesaugt. Nach Waschen mit etwas Aether, wodurch es rein weiss wurde, wurde es einige Stunden im Vacuum getrocknet.

Das feingepulverte (gesiebte Salz) übergoss ich mit 300 ccm absolutem Alkohol und erwärmte auf dem Wasserbade, bis ein Theil (vielleicht die Hälfte) des Natriumsalzes sich gelöst hatte. Nach dem Erkalten wurden 28 gr Benzoylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur zugegeben und eine Stunde stehen gelassen. Der Zusatz des Benzoylchlorid verwandelte das Ganze in einen dicken, gelben,

kaum beweglichen Brei, weshalb noch 100 ccm Alkohol zugefügt wurden. Dann fügte ich 20 Mal in Pausen von 5 Minuten je 10 ccm der Natriumaethylatlösung (9,2 gr Na in 200 ccm Alkohol) und 1,2 ccm Benzoylchlorid zu.

Die sonstige Verarbeitung geschah genau wie früher. Erhalten wurden 47 gr Rohprodukt, das etwas ins Gelbbräunliche gefärbt war; bei nochmaligem Reinigen desselben durch Lösen in Natriumcarbonat, Ausschütteln mit Aether und Fällen mit Essigsäure resultirten 35 gr von reinem Produkt.

Dibenzoylaceton und Isodibenzoylaceton

(Eigenschaften derselben und gegenseitige Umwandlung.)

Gewöhnliches Dibenzoylaceton.

Das in der beschriebenen Weise dargestellte rohe *Dibenzoylaceton* wird zur Reinigung am besten aus heissem Ligroin (Siedep. 70—80°) umkrystallisirt (niedrigsiedendes Ligroin löst die Substanz zu spärlich). Beim Erkalten scheidet sich der Körper in farblosen, meist ziemlich kurzen Prismen ab.

Herr Professor Arzruni hatte die Freundlichkeit, die Krystalle zu messen und mir Folgendes darüber mitzutheilen:

Krystallsystem monoklin; Habitus langprismatisch. Beobachtete Gestalten $\{110\}$, $\{001\}$ und untergeordnet und nicht an allen Krystallen, dabei mit sehr unvollkommenen Flächen $\{\bar{1}11\}$.

Winkelwerthe

	Z.[1])	Gemessen	Berechnet.
110. $1\bar{1}0$	8	82^0 11′	—
110. 001	15	66^0 32^1	—
$\bar{1}11$. $\bar{1}10$	2	23^0 11′	—
$\bar{1}11$. 001	2	90^0 33′	90^0 17′.

Aus den drei ersten Winkelwerthen berechnen sich die geometrischen Constanten zu:

$$a : b : c = 1{,}0271 : 1 : 4{,}8560.$$
$$\beta = 121^0\,54'.$$

Auf die eigenthümlichen Schmelzpunktverhältnisse hat schon Claisen aufmerksam gemacht. Gerade an dem aus Ligroin umkrystallisirten Körper lässt sich sehr schön beobachten, wie er, im Capillarrohr erhitzt, zwischen 80 und 85^0 fast vollständig schmilzt, um dann, wenn man die Temperatur *sehr langsam* bis auf circa $87—89^0$ steigert, wieder zu erstarren und bei $99—101^0$ zum zweiten Male zu schmelzen. Nur wenn äusserst langsam von unten auf erhitzt wird, so dass erst in 30 Minuten oder noch längerer Zeit die Temperatur von $80—85^0$ erreicht ist, tritt statt des völligen Schmelzens blos ein Erweichen ein. Noch undeutlicher zeigt sich die Erscheinung bei Dibenzoylaceton, das man in Natriumcarbonat gelöst und mit Essigsäure wieder gefällt hat; nur bei sehr raschem Erhitzen (von unten auf) wird hier ein geringes Erweichen (kein Schmelzen) und nachheriges Wiederfesterwerden beobachtet; bei einigermassen langsamem Erhitzen bleibt die Probe fast ganz fest bis 99^0 oder 100^0; taucht man das Röhrchen aber direkt in ein auf

[1]) Z. bedeutet die Anzahl gemessener gleichwerthiger Winkel.

circa 90—92° erhitztes Bad, so findet auch bei solchem Material Schmelzen und nach einiger Zeit Wiedererstarren statt.

Dieser Unterschied bleibt, mag man das Dibenzoylaceton noch so oft alternirend erst aus Ligroin umkrystallisiren und dann in Natriumcarbonat lösen und mit Essigsäure wiederfällen; nach der ersten Behandlung zeigt sich immer das Schmelzen 80—85°, nach der zweiten Behandlung kaum mehr (d. h. wenn in beiden Fällen mässig rasch, in circa drei Minuten, bis auf 80—85° erhitzt wird). Claisen hat schon die Vermuthung ausgesprochen, dass das Dibenzoylaceton an sich bei circa 80—85° schmelze, dass das Wiederfestwerden auf einer Umwandlung in Isodibenzoylaceton beruhe und dass somit der zweite Schmelzpunkt (99—101°) der eines nicht ganz reinen Isodibenzoylacetons sei (letzteres schmilzt in reinem Zustande bei 107—110°). Schon jetzt mag bemerkt werden, dass die späteren Versuche diese Ansicht völlig bestätigen.

Man kann daher die obigen Differenzen nicht gut anders als auf die folgende Weise erklären: Völlig rein ist nur das aus Ligroin umkrystallisirte Produkt; dem aus alkalischer Lösung mit Essigsäure gefällten muss irgend eine Beimengung (vielleicht Wasser oder wahrscheinlicher eine kleine Menge von einem Hydrat) anhaften, das die Umwandlung des gewöhnlichen Dibenzoylacetons in die Isoverbindung begünstigt, so dass diese Umwandlung beim Erhitzen schon eintritt, noch ehe der Schmelzpunkt des Dibenzoylacetons (80—85°) erreicht ist.

Isodibenzoylaceton.

Nach Claisen erhält man diese Verbindung, indem man gewöhnliches Dibenzoylaceton in heissem Alkohol auflöst und langsam auskrystallisiren lässt,

wobei sich das neue Produkt in schönen, schneeweissen, feinen Nadeln von asbestartigem Aussehen abscheidet. Die Vorschrift ist in sofern ungenau, als mit absolutem Alkohol die Umwandlung nicht oder nur ganz unvollständig erfolgt. Im Gegentheil ergiebt sich aus den folgenden Versuchen, dass die Isoverbindung, wenn aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt, sich grösstentheils wieder in die erste Modifikation zurückverwandelt.

Die Umwandlung gelingt nur mit wässerigem Alkohol und ist um so vollständiger, je wasserhaltigeren Alkohol man anwendet.

Nach folgender Vorschrift kann die Isoverbindung fast quantitativ aus dem gewöhnlichen Dibenzoylaceton erhalten werden: Man erhitzt dasselbe mit dem 30fachen Gewichte von 50prozentigem Alkohol (Volumprozente) zwei bis drei Minuten auf dem Drahtnetz zum Sieden. Die Substanz schmilzt zunächst zu einem Oel und löst sich dann klar auf. Auch beim Erkalten trübt sich die Lösung zunächst milchig, doch wird die Ausscheidung bald fest, so dass in einiger Zeit das Ganze zu einem voluminösen Brei von schneeweissen, zarten Nadeln erstarrt ist. Nach völligem Erkalten wird abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt reichlich 90 Prozent vom Gewicht des angewandten Dibenzoylacetons. Das Produkt giebt mit Alkohol und Eisenchlorid keine Spur von Färbung, ist also völlig rein.

Da die Verbindung mittelst wasserhaltigen Alkohols erhalten werden kann, war vor allem nöthig zu zeigen, dass sie kein Hydrat des gewöhnlichen Dibenzoylacetons ist.

Analysen sind zwar schon von Claisen ausgeführt worden und stimmen dieselben genau mit

der Formel $C_{17}H_{14}O_3$ überein. Die dazu verwandte Substanz war aber im Vakuum getrocknet worden und hätte dabei Abgabe vom Wasser unter Rückbildung von Dibenzoylaceton stattfinden können. Durch Folgendes wird dieser Einwand entkräftet.

Substanz, welche einige Tage an der Luft getrocknet worden war und danach noch genau den Schmelzpunkt und die sonstigen charakteristischen Eigenschaften der Isoverbindung zeigte, wurde zwei Tage im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Eine andere Probe wurde 3 Stunden im Luftbad auf 70° erhitzt.

Die Gewichtsabnahme betrug in beiden Fällen nur einige Zehntel Prozent; die Eigenschaften des Körpers waren völlig unverändert geblieben. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. Substanz im Luftbad getrocknet:

0,221 gr gaben 0,6173 CO_2 und 0,1095 H_2O.

II. Substanz im Vakuum getrocknet:

1) 0,2445 gr gaben 0,6833 CO_2 und 0,1183 H_2O,

2) 0,1676 gr gaben 0,4703 CO_2 und 0,0828 H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3$.	Gefunden		
C 76,69	76,18	76,22	76,53
H 5,26	5,50	5,38	5,49

Ein Monohydrat $C_{17}H_{14}O_3 + H_2O$ würde verlangen für C 71,85 %, für H 5,64 %.

Nachdem somit die gleiche Zusammensetzung für die gewöhnliche und Iso-Modifikation sicher nachgewiesen war, fragte es sich, ob die eine Form nicht vielleicht ein Polymeres der anderen sei.

Herr Professor K. Auwers in Heidelberg hatte die Freundlichkeit, beide Körper der kryoskopischen Untersuchung zu unterziehen. Benzol wurde als Lösungsmittel angewandt und es wurden dabei die folgenden Zahlen erhalten:

Gewöhnliches Dibenzoylaceton.

gr Lösungsmittel	gr Substanz	Beobachtete Erniedrigung	gr Subst. auf 100 gr Lösungsmittel	Gef. Mol. Gew.
15.00	0,0560	0,076	0,37	241
10.00	0,0500	0,091	0,50	269
„	0,0770	0,136	0,77	277
„	0,1740	0,326	1,74	262
„	0,4665	0,884	4,67	259
„	0,0280	0,050	0,28	275
„	0,0845	0,150	0,85	278
„	0,4135	0,754	4,14	269
„	0,9770	1,783	9,77	269
15.00	0,2220	0,302	1,48	240
	0,4975	0,670	3,32	243
	0,7155	0,957	4,77	244
	1,0690	1,397	7,13	250

Isodibenzoylaceton.

10,00	0,0370	0,060	0,37	302
„	0,0780	0,145	0,78	264
„	0,1560	0,292	1,56	262
„	0,0430	0,078	0,43	270
„	0,0780	0,128	0,78	299
„	0,0190	0,035	0,19	266
„	0,0600	0,110	0,60	267

Da, nach den späteren Versuchen, in Lösung sehr leicht eine Umwandlung der Isomodifikation in die gewöhnliche eintritt, war noch zu zeigen, dass beim Lösen von „Iso“ in Benzol keine solche Umwandlung stattfindet. Der Körper ist in Benzol sehr schwer löslich; erst in 200 ccm lösten sich 2 gr „Iso“ klar auf. Diese Lösung wurde nun 5 Minuten

mit 160 ccm einprozentiger wässeriger Soda und dann, nach Trennung der Schichten, nochmals mit 50 ccm Sodalösung 3 Minuten lang durchgeschüttelt. Das abgelassene Natriumcarbonat war ganz schwach gelb gefärbt und gab mit Essigsäure nur eine minimale Fällung von 0,1 gr. In der Benzollösung wurde nach Zumischen von Alkohol mit Eisenchlorid keine Färbung erzeugt. — Nunmehr wurden 2 gr gewöhnliches Dibenzoylaceton, nach Lösen in 200 ccm Benzol, genau derselben Behandlung unterzogen. Die Sodalösung färbte sich diesmal direkt stark gelb und durch Essigsäure konnten aus ihr 1,6 gr Dibenzoylaceton wieder gefällt werden.

Dies zeigt also, dass bei der Auflösung in Benzol weder das gewöhnliche Dibenzoylaceton in Iso, noch Iso in das gewöhnliche übergeht und müssen daher die Auwer'schen Zahlen als massgebend für die Molekulargrösse betrachtet werden.

Gegenseitige Umwandlung der beiden Isomeren.

Einzelne solcher Umwandlungen sind schon von Claisen beschrieben worden. Die folgenden Versuche ergänzen die früheren Mittheilungen und zeigen zugleich, wie äusserst leicht diese Umwandlungen stattfinden.

Um diese Umwandlungen verfolgen zu können, war es nöthig ein Verfahren zu finden, das die annähernd quantitative Trennung der beiden Isomeren gestattet. Eine rohe Trennung lässt sich schon mit Aether bewirken; das gewöhnliche Dibenzoylaceton ist darin leicht löslich, von der Isoverbindung lösen sich in 50 ccm nur 0,2 gr (beide Substanzen fein gepulvert, Mischung öfters geschüttelt). Besser aber benutzt man das verschiedene Verhalten gegen sehr verdünnte Sodalösung, zu dessen Feststellung die folgenden 3 Versuche gemacht wurden:

1) 1 gr feingepulvertes gew. Dibenzoylaceton geschüttelt (bei gew. Temperatur) 5 Minuten mit 60 ccm 1 prozentiger Sodalösung (1 % wasserfreies Na_2CO_3 enthaltend). Hatte sich alsdann gelöst bis auf einen kleinen Rest, dessen Menge nach Absaugen und Trocknen 0,2 gr betrug. Aus der Sodalösung wurde das Dibenzoylaceton mit Essigsäure wieder gefällt; nach Trocknen im Vacuum wog es 0,82 gr.
2) Genau dieselbe Operation ausgeführt mit 1 gr „Iso“ (fein gepulvert). Ungelöst blieben 0,95 gr, gelöst hatten sich 0,04 gr.
3) (Controllversuch mit einer Mischung der beiden Isomeren.) Durch Verreiben wurden sorgfältig gemischt 3 gr gewöhnliches und 3 gr Isodibenzoylaceton. Geschüttelt 5 Minuten lang mit 240 ccm 1 prozentiger Sodalösung. Ungelöst blieben 3,04 gr; gelöst hatten sich 2,865 gr.

Umwandlung des gewöhnlichen Dibenzoylacetons beim Aufbewahren. — Zur Untersuchung diente ein Präparat, das durch 3 maliges Lösen in Natriumcarbonat und Fällen mit Essigsäure gereinigt und dann feingepulvert 1 Jahr lang aufbewahrt worden war. *Es roch dann durchdringend nach Eisessig.*

Versuch: 1,8 gr geschüttelt mit 120 ccm Sodalösung (einprozentig, wie bei allen folgenden Trennungen der beiden Isomeren). Ungelöst blieben 1,7 gr; gewöhnl. Dibenzoylaceton war also kaum mehr vorhanden. Das Ungelöste war aber kein reines „Iso“, denn es gab mit Alkohol und Eisenchlorid starke Rothfärbung. Durch Digeriren mit Aether konnte ihm etwas *Dibenzoylmethan* (ungefähr 0,5 gr) entzogen werden, das durch die verschiedenen Reaktionen sicher als solches charakterisirt wurde.

Es geht also gewöhnliches Dibenzoylaceton bei langem Aufbewahren der Hauptsache nach in Iso über; nebenbei aber findet eine Spaltung in Essigsäure und Dibenzoylmethan statt. Dazu ist die Anwesenheit von Wasser nothwendig; dass letzteres aus der Luft angezogen wurde, ist nicht wahrscheinlich, da das Präparat in einem sehr gut geschlossenen Gefäss aufbewahrt worden war. Es scheint diese Beobachtung vielmehr die auch durch andere Thatsachen (vergl. im Vorhergehenden) gestützte Annahme zu bestätigen, dass das aus alkalischer Lösung gefällte Dibenzoylaceton ein Hydrat beigemengt enthält.

Die Spaltung in Dibenzoylmethan könnte dann durch folgende Gleichung erklärt werden:

$$C\begin{cases} C(OH)_2-CH_3 \\ -CO-C_6H_5 \\ -CO-C_6H_5 \\ H \end{cases} = C\begin{cases} H \\ -CO-C_6H_5 \\ -CO-C_6H_5 \\ H \end{cases} + COOH-CH_3$$

An sich ist es auch nicht unwahrscheinlich, dass manche der gegenseitigen Umwandlungen der beiden Isomeren durch ein solches Hydrat vermittelt werden; denn je nach der Art der Wasserabspaltung kann dasselbe sowohl die eine wie die andere Verbindung liefern:

1) $$C\begin{cases} H \\ -C(OH)_2-CH_3 \\ -CO-C_6H_5 \\ CO-C_6H_5 \end{cases} -H_2O= C\begin{cases} H \\ -CO-CH_3 \\ -CO-C_6H_5 \\ CO-C_6H_5 \end{cases}$$

2) $$C\begin{cases} H \\ -C(OH)_2-CH_3 \\ -CO-C_6H_5 \\ CO-C_6H_5 \end{cases} -H_2O= C\begin{cases} =C(OH)-CH_3 \\ -CO-C_6H_5 \\ CO-C_6H_5 \end{cases}$$

Gegenseitige Umwandlungen durch Erhitzen.

a) Erhitzen auf 85°.

Ein erster Versuch mit Iso zeigte, dass dasselbe bei der angegebenen Temperatur nicht verändert wird. Ein Gegenversuch mit gewöhnlichem Dibenzoylaceton ergab, dass dasselbe fast vollständig in Iso übergeht.

Versuch: 2 gr gewöhnliches Dibenzoylaceton (fein gepulvert) in einem Schälchen 1 Stunde lang im Luftbade auf 85° erhitzt, war darnach fest und sah zusammengebacken aus, als ob ein vorübergehendes Erweichen stattgefunden hätte. Die Substanz gab mit Alkohol und Eisenchlorid keine Färbung. Nach der Behandlung mit 120 ccm Sodalösung blieben 1,9 gr ungelöst zurück.

b) Erhitzen auf 120°.

Versuch mit gewöhnlichem Dibenzoylaceton: 2 gr in einem Schälchen im Luftbad auf 120° erhitzt, 1 Stunde lang. Substanz war klar geschmolzen. Sofort mit Eis abgekühlt und durch Reiben mit dem Glasstab zum Erstarren gebracht. Schmelzpunkt dann derselbe wie von gewöhnlichem Dibenzoylaceton. Mit Alkohol und Eisenchlorid intensive Rothfärbung. Bei Behandlung mit 120 ccm Soda lösten sich 1,55 gr; ungelöst blieben 0,35 gr.

Versuch mit Iso: 2 gr genau so behandelt wie beim vorigen Versuch. Resultat dasselbe; bei der Behandlung mit Soda lösten sich 1,54 gr; ungelöst blieben 0,42 gr.

In beiden Fällen besteht also die Schmelze aus drei Vierteln gewöhnlichem und einem Viertel Isodibenzoylaceton.

Umwandlung von Isodibenzoylaceton in gewöhnliches durch alkalische Agentien.

Claisen hat schon gefunden, das Isodibenzoylaceton durch alkoholisches Natriumaethylat momentan in das Natriumsalz der gewöhnlichen Modifikation verwandelt wird. Ebenso wirkt, wie ich gefunden habe, absolut-alkoholische Kalilauge (Normallösung). Man braucht nur damit zu schütteln, so löst sich die Isoverbindung fast sogleich auf; die Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar und Essigsäure fällt aus ihr gewöhnliches Dibenzoylaceton.

Bedeutend langsamer wirkt wässerige Kali- und Natronlauge (beide als Normallösung angewandt) ein. 0,26 gr Isodibenzoylaceton (sehr fein gepulvert) wurden von 25 ccm Normalkalilauge erst nach halbstündigem Zusammenstehen, wobei öfters geschüttelt wurde, klar gelöst.

Noch viel träger wirkt natürlich Sodalösung (10 prozentige) ein. 0,26 gr. Isodibenzoylaceton wurden mit 25 ccm einer solchen Lösung stehen gelassen; erst nach 6—8 Stunden hatte sich das Produkt grösstentheils gelöst.

Ziemlich rasch kann das Isodibenzoylaceton *seinen Lösungen* durch wässerige Alkalien entzogen werden. Der Versuch wurde in Benzollösung angestellt, weil in Benzol, wie schon gezeigt wurde, das Isoprodukt sich ohne Veränderung auflöst. 2 gr der Substanz löste ich in 200 ccm Benzol und schüttelte 10 Minuten mit 200 ccm Normalkalilauge. Aus der getrennten Kalilösung wurden durch Fällen mit Essigsäure 1,9 gr als gewöhnliches Dibenzoylaceton zurückerhalten.

Dieser Versuch zeigt, dass dem Beweise Nefs für die acide Natur des Acetessigäthers (Ausschüttelbarkeit aus ätherischer Lösung mit verdünnter Natronlauge) keine Bedeutung beizumessen ist.

Verhalten der beiden Modifikationen gegen absoluten Alkohol in der Wärme.

1. *Gewöhnliches Dibenzoylaceton.* — Dasselbe wurde mit der dreifachen Menge Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und nachher auskrystallisiren gelassen. Die Krystallisation wurde im Vacuum getrocknet und 4 gr davon mit 240 ccm Sodalösung 5 Minuten geschüttelt. Es lösten sich 2,5 gr, ungelöst blieben 1,45 gr.

2. *Isodibenzoylaceton.* Wurde ebenfalls mit 3facher Menge Alkohol gleich lange Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und löste sich dabei vollständig. Das Auskrystallisirte wurde im Vacuum getrocknet und 4 gr derselben Behandlung wie oben unterzogen. Es lösten sich in dem Natriumcarbonat 2,72 gr, ungelöst blieben 1,22 gr.

Somit stellt sich, mag man von der gewöhnlichen oder der Isomodifikation ausgehen, beim Auflösen in warmem Alkohol dasselbe Mengenverhältniss zwischen den beiden Modifikationen her. In beiden Fällen besteht die Krystallisation aus circa $^2/_3$ gewöhnlichem Dibenzoylaceton und $^1/_3$ Iso.

Verhalten gegen Eisessig und gegen wässerige Essigsäure.

Das Verhalten gegen Eisessig ist ähnlich wie gegen absoluten Alkohol; beide Modifikationen, wenn in der Wärme darin gelöst, geben Krystallisationen, die zum grösseren Theil aus gewöhnlichem Dibenzoylaceton, zum kleineren aus „Iso“ bestehen. Wässerige Essigsäure dagegen bewirkt beim Kochen fast vollständige Spaltung; die Hauptmenge des Dibenzoylacetons zerfällt in Dibenzoylmethan und Essigsäure, ein kleinerer Theil in Benzoylaceton und Benzolsäure.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzoylaceton bei Gegenwart von trockenen Alkalicarbonaten.

v. Pechmann hat bekanntlich gezeigt, dass das Baumann-Schotten'sche Verfahren in seiner Anwendung auf den Acetessigäther zunächst zu C-monoacylirten Acetessigäthern führt. So erhielt er durch Schütteln von Acetessigäther mit Natronlauge und Benzoylchlorid C-Benzoylacetessigäther

$$CH_3 - CO - CH(CO - C_6H_5) - COOC_2H_5.$$

Ich habe nun gefunden, dass die Acylirung der Diketone leicht bewirkt werden kann, indem man dieselben nach Lösen in einem indifferenten Lösungsmittel (Aether, Benzol, Essigäther u. s. w.) zugleich mit trockenen Alkalicarbonaten und Acylchloriden behandelt. Je nach der Menge des Acylchlorids und des Alkalicarbonats hat man es dabei in der Hand, entweder die mono- oder die diacylirten Diketone entstehen zu lassen. Beispielsweise kann man aus Benzoylaceton leicht sowohl monobenzoylirtes, wie dibenzoylirtes Benzoylaceton erhalten:

1. $C_{10}H_{10}O_2 + C_7H_5OCl + Na_2CO_3 =$
   Benzoylaceton.
   $(C_{10}H_9O_2) \,.\, C_7H_5O + NaCl + NaHCO_3$

2. $C_{10}H_{10}O_2 + 2\,C_7H_5OCl + 2\,K_2CO_3 =$
   $(C_{10}H_8O_2)\,(C_7H_5O)_2 + 2\,KCl + 2\,KHCO_3.$

Auch schrittweise kann man verfahren, indem man zunächst monobenzoylirtes Benzoylaceton darstellt und dieses nun einer erneuten Behandlung mit Kaliumcarbonat und Benzoylchlorid unterzieht:

3. $(C_{10}H_9O_2) \,.\, C_7H_5O + C_7H_5O.\,Cl + K_2CO_3 =$
   $(C_{10}H_8O_3)\,(C_7H_5O)_2 + KCl + KHCO_3.$

Monobenzoylirung von Benzoylaceton.

(Darstellung von Dibenzoylaceton).

Je 16,2 gr Benzoylaceton löste man in 100 ccm trockenem Aether und fügte 32 gr fein gepulverte calcinirte Soda und darauf 14 gr Benzoylchlorid hinzu.

Nach etwa einer Stunde trat spontanes Aufkochen ein, worauf noch 16 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde. Es hatte sich dann ausser dem Kochsalz ziemlich reichlich eine gelbe Ausscheidung (Natriumsalz des Dibenzoylacetons) gebildet, welches abgesaugt, mit etwas Aether gewaschen und dann in Wasser gelöst wurde. Nach Wegtreiben des gelösten Aethers durch einen Luftstrom wurde die wässerige Lösung mit Essigsäure gefällt und so ein krystallinischer Niederschlag von 10 gr Dibenzoylaceton erhalten.

Der von der Salzabscheidung getrennte Aether enthält noch etwas Dibenzoylaceton, ferner etwas unverändertes Benzoylaceton sowie eine mässige Menge von Tribenzoylaceton.

Die Trennung kann leicht folgendermassen erzielt werden: Man schüttelt einige Male mit 10prozentiger Sodalösung aus und fällt diesen Auszug mit Essigsäure; so wurden noch weitere 4 gr Dibenzoylaceton erhalten. Dann schüttelt man den Aether so oftmals mit 10prozentiger Kalilauge aus, bis eine Probe des Aethers nach Zumischen von Alkohol und Eisenchlorid keine Rothfärbung mehr giebt; durch Essigsäure scheidet man dann das Benzoylaceton (circa 2 gr) aus dem alkalischen Auszug ab.

Wenn nun der Aether verdunsten gelassen wird, so hinterlässt er 3 — 5 gr Oel, das allmählig zu krystallinischem Tribenzoylaceton erstarrt.

Die Gesammtausbeute an Dibenzoylaceton ist also 13—14 gr. Die Hauptmenge davon ist nach stattgehabter Reaktion als Natriumsalz vorhanden, wie es auch der Fall sein muss, da überschüssiges Natriumcarbonat angewandt wurde. Die Umsetzung entspricht daher der folgenden Gleichung:

$$C_{10}H_{10}O_2 + C_7H_5O.\ Cl + 2\ Na_2CO_3 =$$
$$(C_{10}H_8O_2Na).C_7H_5O + NaCl + 2\ NaHCO_3.$$

II. Dibenzoylirung von Benzoylaceton.

(Darstellung von Tribenzoylaceton.)

Wie überhaupt bei der Darstellung der diacylirten Diketone, wird auch hier statt der Soda besser Kaliumcarbonat angewandt; ferner müssen statt eines Moleküls Benzoylchlorid zwei Moleküle genommen werden.

16,2 gr Benzoylaceton wurden nach Lösen in 100 ccm Aether mit 28 gr K_2CO_3 (fein gepulvert) und 28 gr C_7H_5OCl bei gewöhnlicher Temperatur zusammen gebracht. Nach 5—10 Minuten trat spontanes Aufkochen ein; im Ganzen wurde 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Salzabscheidung war in diesem Falle rein weiss, also nur Chlorkalium. Der davon abgesaugte Aether wurde zunächst mit Sodalösung ausgeschüttelt; Essigsäure fällte aus diesem Auszug 2 gr Dibenzoylaceton. Darauf schüttelte ich den Aether noch einigemale mit 10 prozentiger Kalilauge, in welche aber nichts mehr einging. Nunmehr trocknete ich den Aether über Chlorcalcium und liess ihn bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Das hinterbleibende Oel, noch ziemlich nach Benzoylchlorid riechend, erstarrte bei einigem Stehen zu einer krystallinischen Masse, deren Menge, nach Entfernung des anhaftenden Oels durch Aufstreichen auf Teller, 20 gr betrug.

Noch zweckmässiger wird zur Darstellung des Tribenzoylacetons vom Dibenzoylaceton ausgegangen (vergleiche Gleichung 3). 26,6 gr von dem letzteren löst man in 200 ccm Aether absolutus auf, giebt 28 gr feingepulverte Pottasche hinzu und erwärmt 20 Minuten auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Unter fortgesetztem Erwärmen lässt man hierauf 28 gr Benzoylchlorid allmählig zutropfen. Deutlich kann man bemerken, wie die gelbe Farbe des Natrium-Dibenzoylacetons allmälig rein weiss wird, durch die Bildung von KCl. Nach halbstündigem Erwärmen lässt man erkalten, giebt Wasser zu bis zur Auflösung des Chlorkaliums und trocknet den getrennten Aether über Chlorcalcium. Beim Verdunsten des Aethers und längerem Stehen des anfänglich öligen Rückstandes erhält man eine krystallinische Masse (circa 35 gr) von annähernd reinem Tribenzoylaceton (tellertrockenes Produkt); durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol in der Wärme werden daraus 26 gr von reinem Tribenzoylaceton gewonnen.

Tribenzoylaceton. — Claisen,[1]) welcher das Tribenzoylaceton als ein Oel beschreibt, scheint die Verbindung nicht in reinem Zustande unter Händen gehabt zu haben. Thatsächlich ist es ein schön krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 87—88°. Um es völlig rein zu erhalten, krystallisirt man das Rohprodukt zwei Mal aus möglichst wenig Alkohol in der Wärme um. Beim Erkalten kommt der Körper in rein weissen, kurzen Prismen (häufig von fast tafelförmigem Habitus) heraus. Die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen bestätigten die erwartete Formel $C_{24}H_{18}O_4$; bei der Verbrennung muss die Substanz, da sie ziemlich schwerverbrennlich ist, mit Bleichromat gemischt werden.

[1]) Liebigs Annalen 277, 199.

I. 0,1695 gr Substanz gaben 0,4821 gr CO_2 und 0,0780 H_2O.

II. 0,3685 gr. Substanz gaben 1,0480 gr CO_2 und 0,1640 gr H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{18}O_4$:		Gefunden:	
C_{24} = 288 =	77,84 %	77,57 %	77,55 %
H_{18} = 18 =	4,86 %	5,11	4,96
O_4 = 64 =	17,30 %	—	—
MG = 370 =	100,00 %.		

Molekulargewichtsbestimmung.

(Nach dem Raoult'schen Prinzip.)

I. Lösungsmittel Eisessig (13,823 gr).

Menge der Substanz.	Prozentgehalt der Lösung.	Gefrierpunkts-Erniedrigung.	Gefundenes Molekular gewicht.
0,4855	3,513	0,37	370

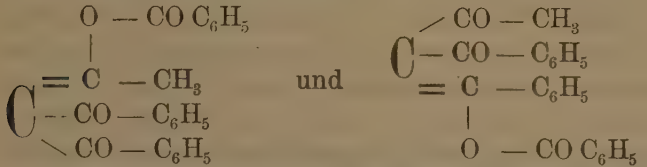
II. Lösungsmittel Benzol (12,4687 gr).

0,1420	1,139	0,155	360
0,4383	3,514	0,490	351
0,7823	6,274	0,880	347

Gegen Alkohol ist die Substanz beständiger, als ich erwartete; bei mehrstündigem Erhitzen damit auf 100° bleibt sie unverändert; die vermuthete Zersetzung in Benzoläther und Dibenzoylaceton trat nicht ein.

Was die Constitution dieses Tribenzoylacetons betrifft, so darf man es nach den früheren Darlegungen Claisens wohl als ziemlich sicher betrachten, dass in dem Körper nur 2 Benzoylgruppen an Kohlenstoff gebunden sind, die dritte dagegen an

Sauerstoff. Selbst unter dieser Voraussetzung sind noch 2 Formeln möglich:



und

von denen die erstere aus den von Claisen geltend gemachten Gründen wohl als die wahrscheinlichere bezeichnet werden muss. Wegen der andersartigen Bindung der einen Benzoylgruppe würde die Verbindung am besten als *Dibenzoylaceton-Benzoat* zu bezeichnen sein.

III. Benzoylirung des Acetylacetons.

Um die Brauchbarkeit des im Vorigen beschriebenen Carbonatverfahrens noch weiter zu erproben, wurde auch Acetylaceton bei Gegenwart von Alkali-Carbonaten mit Benzoylchlorid behandelt.

Die beiden Benzoylderivate, mono- und dibenzoylirtes Acetylaceton:

$$(C_5H_7O_2) \,.\, C_7H_5O \text{ und } (C_5H_6O_2)\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix}$$

sind schon von Claisen[1]) nach dem älteren Verfahren dargestellt worden; beide sind fest und zwar schmilzt die Monoverbindung bei 34—35°, das Diderivat bei 102—103°.

Wie aus dem Folgenden hervorgeht, können in der That beide Körper sehr leicht nach dem von mir aufgefundenen Verfahren erhalten werden.

a. Darstellung von monobenzoylirtem Acetylaceton.

In einen geräumigen, mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben bringt man eine Lösung von 50 gr Acetylaceton in 400 ccm absolutem

[1]) Liebigs Annalen, 277, 201.

Aether, fügt 159 gr feingepulverte calcinirte Soda zu und erwärmt diese Mischung 20 Minuten lang auf dem Wasserbade. Dazu lässt man allmählig (in etwa $^3/_4$ Stunden und unter fortgesetztem Erwärmen) 70 gr Benzoylchlorid zutropfen und erwärmt danach noch 2 Stunden lang. Der Zusatz des Benzoylchlorids bewirkt zunächst eine weisse Abscheidung (von Kochsalz), dem sich aber immer mehr von gelbem Salz beimischt, so dass nach beendigter Einwirkung das Ganze einen citronengelben Brei bildet. Nach dem Erkalten giebt man Eiswasser zu, bis alles Feste sich gelöst hat. Nach Abheben der ätherischen Schichte verjagt man den in der gelben wässerigen Lösung noch gelösten Aether durch einen Luftstrom, kühlt dann mit Eis ab und versetzt bis zur Beendigung der Oelfällung mit Essigsäure. Nach Kurzem ist das Oel zu einer körnig-krystallinischen, schweren Masse von Monobenzoyl-Acetylaceton (51 gr) erstarrt.

Die früher getrennte ätherische Lösung enthält noch etwas von dem Triketon in freiem Zustande. Um dieses zu gewinnen, schüttelt man sie zweimal mit je 200 ccm 10prozentiger Sodalösung aus.

Die aus dem Auszug mit Essigsäure erhaltene Fällung beträgt 10 gr, so dass man im Ganzen 61 gr von dem Triketon gewinnt.

Durch Verdunstenlassen des Aethers erhält man das darin noch gelöste dibenzoylirte Acetylaceton, dessen Menge etwa 10 gr beträgt.

b. Darstellung von dibenzoylirtem Acetylaceton.

In diesem Falle wendet man statt der Soda besser Kaliumcarbonat an und statt eines Moleküls Benzoylchlorid die doppelte bis dreifache Menge. Die Umsetzung vollzieht sich dann nach der Gleichung:

$$(C_5H_8O_2) + 2\,C_7H_5OCl + 2\,K_2CO_3 =$$
$$(C_5H_6O_2)\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix} + 2\,KCl + 2\,KHCO_3.$$

50 gr Acetylaceton löst man in 800 ccm Aether, bringt 210 gr feingepulverte Pottasche dazu und erwärmt 20 Minuten lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Hierauf kühlt man mit Eis äusserlich ab und lässt in etwa 2 Stunden 140 gr Benzoylchlorid zutropfen, worauf man noch 6 Stunden in Eis und 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Alsdann giebt man nochmals 70 gr Benzoylchlorid zu und erwärmt noch einige Stunden. Versetzt man nunmehr mit Eiswasser, bis alles Salz sich gelöst hat, so schwimmt schon ein Theil des entstandenen Dibenzoylderivats in dem Aether herum. Davon saugt man ab und gewinnt den Rest, indem man den getrennten Aether verdunsten lässt.

Ausbeute: 80 gr Rohprodukt und 70 gr von reiner (einmal aus heissem Alkohol umkrysstallisirter) Verbindung.

c. Darstellung von dibenzoylirtem Acetylaceton aus dem monobenzoylirten Acetylaceton.

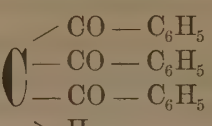
Lösung von 10 gr Monobenzoylderivat (1 Mol.) in 200 ccm Essigäther wurde mit 28 gr Kaliumcarbonat (2 Molekülen) zusammengebracht, worauf sofort Gelbfärbung des letzteren eintrat. Hierauf wurden 14 gr Benzoylchlorid (2 Moleküle) zugegeben. Es trat spontane Erwärmung ein und die Mischung wurde wieder weiss. Nach mehreren Stunden saugte ich von dem Salz ab, wusch letzteres noch mit etwas Essigäther nach und schüttelte die gesammte Essigätherlösung mit Sodalösung durch, welche aber nichts entzog. Als dann der Essigäther in einer Schale eingedampft wurde, hinterblieb das Dibenzoylprodukt als eine krystallinische

Masse. Nach Aufstreichen auf Teller wurde es aus wenig 80 prozentigem Alkohol in der Wärme umkrystallisirt. Ausbeute an reiner Substanz (Schmelzpunkt 100—101°) 12 gr.

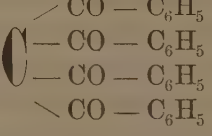
IV. Benzoylirung des Dibenzoylmethans.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natrium-Dibenzoylmethan ist bereits von v. Baeyer und Perkin[1]) studirt worden.

Sie erhielten dabei Tribenzoylmethan



als eine in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwerlösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 224—225°. In einer späteren Abhandlung[2]) berichtete Perkin noch über Tetrabenzoylmethan



dessen Schmelzpunkt zu 260 — 270° angegeben wird.

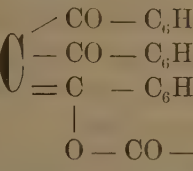
Den letzteren Körper habe ich nicht erhalten können. Durch Dibenzoylirung des Dibenzoylmethans gewann ich allerdings ein Tetrabenzoylderivat, das aber den Schmelzpunkt 120—121° besass und auch wohl kein eigentliches Tetraben-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2135.

[2]) Journ. Chem. Soc. 47, 252.

zoylmethan ist, sondern ein O-Benzoylderivat des Tribenzoylmethans, also



Das Hauptinteresse musste sich naturgemäss auf die Constatirung der Thatsache lenken, ob das Tribenzoylmethan wie das Dibenzoylacetylmethan auch in 2 isomeren Formen auftritt.

Die v. Baeyer-Perkin'sche Verbindung ist sehr schwerlöslich in Alkohol; die alkoholischeLösung giebt mit Eisenchlorid nur eine schwache Färbung. Auch erwähnen v. Baeyer und Perkin nichts von einer Löslichkeit des Körpers in wässerigen Alkalien, sondern geben nur an, dass der Körper nach Lösung in alkoholischem Kali durch Wasserzusatz nicht mehr gefällt werde. Alles in Allem scheint daher der Körper in seinen Eigenschaften mehr der neutralen Form des Dibenzoylacetons als der aciden zu entsprechen.

Es handelte sich also darum zu constatiren, ob neben dieser anscheinend neutralen Form des Tribenzoylmethans auch die acide Modifikation erhaltbar war.

Zunächst mag über die

Darstellung des Tribenzoylmethans

berichtet werden. Ganz entsprechend den Angaben von v. Baeyer und Perkin werden 4 gr Dibenzoylmethan in Alkohol (60 ccm) in der Wärme gelöst und nach einigem Abkühlen mit einer Lösung von 0,4 gr Natrium in 10 ccm Alkohol versetzt. 2,5 gr Benzoylchlorid wurden hierauf allmählig (ohne Kühlung) zugegeben und nach jedem Zusatz gut durchge-

schüttelt. Es trat dabei freiwillige Erwärmung bis circa 35—37° ein. Bald war das Ganze zu einem canariengelben dicken Brei erstarrt. Bei weiterem Stehen *verschwand aber bald die gelbe Farbe* und die voluminöse Ausscheidung wurde *rein weiss*. Alsdann (nach 2 Stunden) wurde noch 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt.

Nach dem Erkalten wurde in Eiswasser gegossen. Den ungelöst bleibenden Niederschlag saugte ich ab, wusch ihn mit Wasser aus und trocknete ihn im Exsiccator. Seine Menge betrug 5 gr. Es war aber kein reines Tribenzoylmethan, sondern enthielt viel Dibenzoylmethan, etwa die Hälfte des Gesammtgewichts. Nachdem letzteres durch Auskochen mit Alkohol entfernt war, verblieben 2 gr eines Produktes, das den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des Tribenzoylmethans besass.

Bei zwei in grösserem Maassstabe ausgeführten Versuchen resultirten

1) aus 32 gr Dibenzoylmethan 40 gr Rohprodukt, das sich durch Auskochen mit Alkohol zerlegte in 17 gr Tribenzoylmethan und 15 gr Dibenzoylmethan.

2) aus 20 gr Dibenzoylmethan 27 gr Rohprodukt (= 12 gr reines Tribenzoylmethan und 10 gr Dibenzoylmethan).

Man sieht also, dass von dem als Natriumsalz angewandten Dibenzoylmethan nach der Reaction ein Theil in freiem Zustande vorhanden ist. Ferner zeigt die vorübergehende Gelbfärbung, dass intermediär das Natriumsalz des Tribenzoylmethans entsteht, welches aber im Fortgang der Umsetzung zu freiem Tribenzoylmethan zerlegt wird. Diese Umstände in Betracht ziehend kann man sich von der

Reaction keine andere als die folgende Vorstellung machen.

1. Das vorhandene Dibenzoylmethan-Natrium setzt sich zur Hälfte mit der Hälfte des vorhandenen Benzoylchlorids um zu Tribenzoylmethan und NaCl.

2. Das gebildete Tribenzoylmethan setzt sich als die stärkere Säure mit dem zur Hälfte noch vorhandenen Natrium-Dibenzoylmethan um zu Natrium-Tribenzoylmethan und freiem Dibenzoylmethan.

3. Das zur Hälfte noch vorhandene Benzoylchlorid reagirt mit dem als Lösungsmittel angewandten Alkohol leichter als mit dem Natrium-Tribenzoylmethan; es entsteht Benzoeäther und Salzsäure und letztere setzt aus dem Natriumsalz das Tribenzoylmethan in Freiheit.

Durch Summirung der diesen Vorgängen zu Grunde liegenden Partialgleichungen erhält man die folgende Gesammtgleichung:

$2\ (C_{15}H_{11}O_2)\ Na + 2\ C_7H_5O.Cl + C_2H_5.OH =$
Natrium-Dibenzoylmethan

$(C_{15}H_{11}O_2) - C_7H_5O + C_{15}H_{12}O_2 + C_7H_5O.OC_2H_5 + 2\,NaCl.$
Tribenzoylmethan Dibenzoylmethan.

Auch hier kann man nun die Reaction zu einer vollständigeren machen, wenn man das am Schluss der Umsetzung noch vorhandene beziehungsweise regenerirte Dibenzoylmethan einer erneuten Behandlung mit Natriumaethylat und Benzoylchlorid — von beiden halb so viel als ursprünglich angewandt wurde — unterzieht. Natürlich muss dann vorher von dem ausgeschiedenen Tribenzoylmethan abgesaugt werden, da sonst das Na-aethylat sich

mit diesem zu Natriumtribenzoylmethan umsetzen würde.

Man lässt also beispielsweise 11,2 gr Dibenzoylmethan (in 200 ccm Alkohol gelöst) in der vorher beschriebenen Weise mit einer Lösung von 2,3 gr Natrium in 50 ccm Alkohol und 14 gr Benzoylchlorid reagiren. Nach dem Erwärmen lässt man erkalten und saugt von dem entstandenen Tribenzoylmethan ab. Der abgesaugten Flüssigkeit fügt man wieder eine Lösung von 1,2 gr Na in 25 ccm Alkohol und 7 gr Benzoylchlorid zu, lässt einwirken, erwärmt, lässt wieder erkalten und saugt von dem neuentstandenen Tribenzoylmethan ab. Eine dritte Behandlung giebt nur wenig Triketon mehr und kann daher unterlassen werden. Nach diesem Verfahren wurde aus 56 gr Dibenzoylmethan die ziemlich gute Ausbeute von 67 gr Tribenzoylmethan erhalten.

Das rohe Tribenzoylmethan krystallisirte ich aus siedendem Aceton um und erhielt es so in kleinen weissen Nadeln, die den von v. Baeyer und Perkin angegebenen Schmelzpunkt besassen.

In fast allen Lösungsmitteln ist der Körper sehr schwer löslich; nur von heissem Nitrobenzol wird er reichlich aufgenommen und beim Erkalten in hübschen Kryställchen wieder abgeschieden. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen sich

in	100	Theilen	Alkohol	0,14	Theile	Tribenzoylmethan
„	100	„	Aceton	0,48	„	„ „
„	100	„	Benzol	0,04	„	„ „
„	100	„	Chloroform	0,24	„	„ „

Isomeres des Tribenzoylmethans

(acide Form, dem gewöhnlichen Dibenzoylaceton entsprechend).

Die Umwandlung kann leicht nach einer der folgenden Methoden bewirkt werden:

1) Natrium (1 Atom) löst man in der 40fachen Menge Alkohol, kühlt auf 0° ab und fügt feingepulvertes Tribenzoylmethan (1 Molekül) hinzu. Die Lösung färbt sich sofort gelb, indessen dauert es eine viertel bis halbe Stunde, bis das Triketon sich aufgelöst hat. Darauf verdünnt man mit Eiswasser, filtrirt von ungelösten Resten ab und fällt das Triketon durch Einleiten von Kohlensäure.

2) 6,6 gr Tribenzoylmethan (fein gepulvert) übergiesst man mit 200 ccm Essigäther, fügt 6 gr feingesiebtes Kaliumcarbonat zu und erwärmt eine Viertelstunde auf dem Wasserbade. Das Salz wie die Lösung nehmen sofort eine goldgelbe Farbe an. Nach dem Erkalten schüttelt man mit 100 ccm Wasser, worin sich alles Feste klar auflöst. Die gelbe wässerige Schicht trennt man und fällt sie unter Eiskühlung mit Essigsäure.

Schon dem Aussehen nach ist dieses Isomere von der ersten Modifikation völlig verschieden. Es bildet einen dichten, schweren, körnigen Niederschlag. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Aether und Aceton. In alkoholicher Lösung giebt es mit Eisenchlorid dunkelblutrothe Färbung. Der Schmelzpunkt liegt etwas niedriger als der des anderen Produktes: es schmilzt unscharf zwischen 210 und 220°. Von verdünnten Alkalicarbonaten wird es beim Schütteln sofort mit gelber Farbe gelöst (die isomere Modifikation ist darin völlig unlöslich). Um nachzuweisen, dass der Körper kein Hydrat des ersten Körpers ist, wurde eine Probe sofort nach der Darstellung 6 Stunden lang im Vacuum getrocknet. Die Verbindung erwies sich danach durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften als völlig unverändert. Nunmehr wurden 1,7747 gr im Luftbade $1^1/_2$ Stun-

den auf 100° erhitzt. Es war totale Rückumwandlung in die erste Modifikation erfolgt und zwar ohne nennenswerthen Gewichtsverlust, denn die Abnahme betrug nur 0,0115 gr = 0,65 Prozent.

Obleich hieraus schon die Isomerie mit der anderen Verbindung hervorgeht, wurde von dem vakuumtrockenen Produkt auch die Analyse ausgeführt:

1) 0,2938 gr Substanz gaben 0,8650 gr CO_2 und 0,1315 gr H_2O,

2) 0,2745 gr Substanz gaben 0,8105 gr CO_2 und 0,1222 gr H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_3$		Gefunden	
C	80,49	80,38	80,53
H	4,88	4,97	4,59.

Die acide Form ist äusserst wenig beständig. Unter den folgenden Bedingungen wurde Rückumwandlung in die neutrale Modifikation beobachtet:

1) Beim Erhitzen der trockenen Substanz auf 100° (in ganz kurzer Zeit).

2) Beim Aufbewahren der trockenen Substanz (in 1—2 Tagen).

3) Beim Auflösen in Alkohol; die Lösung erstarrt schon in der Kälte sehr bald zu einem dicken Brei von asbestartigen Nadeln.

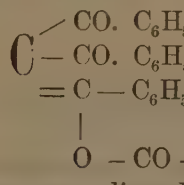
4) Beim Auflösen in Aceton; die Auscheidung erfolgt beim gelinden Erwärmen.

5) Beim Uebergiessen mit Eisessig in der Kälte. Die Umwandlung findet hier fast momentan statt, so dass man nur bei kleinen Mengen die vorherige Auflösung von der gleich hinterher erfolgenden Abscheidung unterscheiden kann.

In Chloroformlösung ist die acide Modifikation beständiger, woraus hervorgeht, dass für das Ein-

treten der Umwandlung nicht blos die Temperatur, sondern auch die Natur des Lösungsmittels in Betracht kommt.

V. Dibenzoylirtes Dibenzoylmethan.



Leicht kann man diese Verbindung aus Tribenzoylmethan in folgender Weise erhalten: 6,5 gr des Triketons löst man in 150 ccm Essigäther und fügt 5,6 gr K_2CO_3 zu. Nachdem man eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt hat (damit sich das Kaliumsalz des Triketons bildet), giebt man zu der noch lauwarmen Mischung 2,8 gr Benzoylchlorid und erwärmt nochmals eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Dann saugt man von dem Salz ab, dampft die Essigätherlösung auf dem Wasserbade ein und erhält so einen beim Erkalten erstarrenden Rückstand, den man auf poröse Teller streicht. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt beträgt 8,5 gr.

Den Körper reinigt man am besten durch Lösen in warmem Essigäther und Zufügen des fünffachen Volumens von niedersiedendem Ligroin. Beim einigen Stehen krystallisirt die Verbindung in schönen glänzenden vielflächigen Krystallen von tafelartigem Habitus aus. Schmelzpunkt 121—122°.

1) 0,2038 gr Substanz gaben 0,6021 gr CO_2 und 0,0860 H_2O.
2) 0,3032 gr Substanz gaben 0,8927 gr CO_2 und 0,1277 H_2O.
3) 0,2881 gr Subsanz gaben 0,8524 gr CO_2 und 0,1221 H_2O.

Berechnet für $C_{29}H_{20}O_4$.		Gefunden		
		I	II	III
C_{29} = 348 =	80,56 %	80,56 %	80,25 %	80,68 %
H_{20} = 20 =	4,63 %	4,69 %	4,71 %	4,71 %
O^4 = 64 =	14,81 %	—	—	—
MG. = 432	100,00 %.			

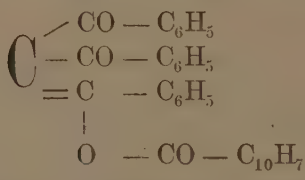
Molekulargewichts-Bestimmung.

(Lösungsmittel Eisessig.)

Menge Substanz auf 15,4995 Lösungsmittel.	Prozentgehalt der Lösung.	Gefrierpunkts-Erniedrigung.	Gefundenes Molekulargewicht.
0,3980	2,567	0,235	423

Auf ganz ähnlicher Weise kann auch das

VI. α-Naphtoylderivat des Tribenzoylmethans



erhalten werden. Auch hier wird das Rohprodukt durch Lösen in Essigäther und Zufügen von Ligroin gereinigt. Der Körper bildet schöne farblose glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 150—151°.

I. 0,2372 gr Substanz gaben 0,7131 gr CO_2 und 0,1010 gr H_2O.

II. 0,1830 gr Substanz gaben 0,5519 gr CO_2 und 0,0760 gr H_2O.

Berechnet für $C_{33}H_{22}O_4$			Gefunden	
			I	II
C_{33} = 396 =	82,16 %		81,99 %	82,25 %
H_{22} = 22 =	4,56 %		4,73 %	4,61 %
O_4 = 64 =	13,28 %			
MG. = 482 =	100,00 %			

VII. Einwirkung von Parabrombenzoylchlorid auf Dibenzoylmethan.

Brombenzoyl-Dibenzoylmethan $C\begin{cases} CO-C_6H_4Br \\ CO-C_6H_5 \\ CO-C_6H_5 \\ H. \end{cases}$

Wie zu erwarten war, tritt auch dieser Körper in 2 Modifikationen auf, von denen (wie beim Tribenzoylmethan) die neutrale die weitaus beständigere ist.

In der bei der Darstellung des Tribenzoylmethans beschriebenen Weise lässt man auf einander reagiren eine Lösung von 22,4 gr Dibenzoylmethan in 400 ccm Alkohol, eine Lösung von 2,3 gr Natrium in 50 ccm Alkohol und 22 gr Parabrombenzoylchlorid. Wenn die Mischung nach vorübergehender Gelbfärbung wieder rein weiss geworden ist, erwärmt man 10 Minuten auf dem Wasserbade, lässt erkalten und saugt von dem entstandenen Triketon ab. Den Niederschlag wäscht man mit Alkohol und Wasser aus (Ausbeute 13 gr). Von der abgesaugten alkoholischen Lösung werden 300 ccm Alkohol abdestillirt; darauf lässt man nochmals eine Lösung von 1,2 gr Natrium in 25 ccm Alkohol und 11 gr Brombenzoylchlorid einwirken. Es werden weitere 6,5 gr von dem Triketon erhalten. Gesammtausbeute also 19 gr.

Aus diesem Rohprodukt wurde nun zunächst *die acide Modifikation* dargestellt, indem 8 gr mit 100 ccm Essigäther und 4,2 gr K_2CO_3 auf dem Wasserbade eine Stunde lang erwärmt wurden. Es entstand ein gelber Brei, der nach dem Erkalten durch Zufügen von Wasser gelöst wurde. Die wässerige Lösung gab mit Essigsäure einen schweren körnigen Niederschlag, der nach dem Trockenen im Vakuum bei 206—210° schmolz und in Alkohol und Aceton ziemlich leicht löslich war.

Neutrale Modifikation. Man löst die vorerwähnte Verbindung in kaltem Alkohol und erwärmt. Sofort erfüllt sich das Ganze mit einem voluminösen Niederschlag, den man nach dem Erkalten absaugt und mit Alkohol auswäscht. Vakuumtrocken schmilzt diese Substanz bei 196—200°. Bei der Analyse gab sie die folgenden Zahlen.

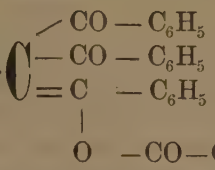
I 0,2752 gr Substanz gab. 0,6530 gr CO_2 u. 0,0960 gr H_2O
II 0,1985 gr „ „ 0,5036 gr „ „ 0,0687 gr „
III 0,4555 gr „ „ 0,2125 AgBr.

	Berechnet für $C_{22}H_{15}O_3Br$.		Gefunden		
			I	II	III
C_{22}	= 264 =	64,87 %	64,70 %	64,65 %	—
H_{15}	= 15 =	3,68 %	3,87 %	3,85 %	—
O_3	= 48 =	11,79 %	—	—	—
Br	= 80 =	19,66 %	—	—	19,85 %
MG.	= 407 =	100,00 %			

Die acide Modifikation ist leicht löslich in Alkalicarbonaten und giebt mit Alkohol und Eisenchlorid tiefrothe Färbung. Das neutrale Isomere zeigt diese Reactionen nicht.

VIII. Einwirkung von Parabrombenzoylchlorid auf Tribenzoylmethan.

Brombenzoat des Tribenzoylmethans



Das Darstellungsverfahren und die dabei auftretenden Erscheinungen sind genau dieselben wie bei der Benzoylirung und Naphtoylirung des Tribenzoylmethans. (Angewandte Mengen: 16,4 gr Tribenzoylmethan in 400 ccm Essigäther, 22 gr Brombenzoylchlorid, 28 gr K_2CO_3).

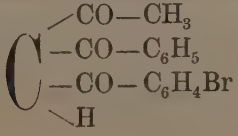
Die beim Verdampfen des Essigäthers hinterbleibende Substanz wird durch erneutes Auflösen in Essigäther und Zusatz von Ligroin gereinigt. Lange vielseitige Prismen vom Schmelzpunkt 155—156°.

I 0,2205 gr Substanz gaben 0,5500 gr CO_2 und 0,0770 gr H_2O
II 0,4175 gr „ „ 1,0435 gr „ „ 0.1380 gr „
III 0,4178 gr „ „ 0,1555 gr AgBr.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{29}H_{19}O_4Br$	I	II	III
C_{29}	=348= 68,10%	68,02%	68,16%	—
H_{19}	= 19= 3,72%	3,88%	3,67%	—
Br	= 80= 15,66%	—	—	15,84%
O_4	= 64= 12,52%	—	—	—
MG.	=511=100,00%			

IX. Einwirkung von Parabrombenzoylchlorid auf Benzoylaceton.

Brombenzoyl-Benzoyl-Acetyl-Methan.



Die Darstellung dieses Körpers war insofern von Interesse, als Brombenzoesäure eine stärkere Säure als Benzoesäure ist und daher Brombenzoyl negativer sein muss als Benzoyl. Somit war zu erwarten, dass das brombenzoylirte Benzoylaceton in seinem Verhalten dem Benzoyl-Diacetyl-Methan näher stehen würde als dem Dibenzoyl-Acetyl-Methan. Dies ist auch nun thatsächlich der Fall: das brombenzoylirte Benzoylaceton vermag nur in der aciden Form zu existiren, die neutrale habe ich nicht erhalten können. Die Darstellung geschah in der bei der Benzoylirung des Benzoylacetons beschriebenen Weise. Der Körper scheidet sich, wenn man die Sodalösung mit Essigsäure ansäuert, als schwerer dichter Niederschlag ab.

Aus wenig Alkohol in der Wärme umkrystallisirt schmilzt er bei 104—106°.

I 0,3225 gr Substanz gaben 0,6965 gr CO_2 u. 0,1155 gr H_2O
II 0,2485 gr „ „ 0,5379 gr CO_2 „ 0,0860 gr H_2O
III 0,4387 gr „ „ 0,2371 gr AgBr.

	Berechnet für		Gefunden		
$C_{17}H_{13}O_3Br$.			I	II	III
C_{17} = 204 =	59,13 %		58,89 %	59,00 %	—
H_{13} = 13 =	3,77 %		3,98 %	3,85 %	—
Br = 80 =	23,19 %		—	—	23,00 %
O_3 = 48 =	13,91 %		—	—	—
MG = 345 =	100,00 %				

Die Verbindung ist leicht löslich in kaltem Benzol und Eisessig, weniger leicht in Alkohol. In letzterer Lösung giebt sie mit Eisenchlorid Rothfärbung, mit Kupferacetat einen blauen Niederschlag. In Alkalicarbonaten löst sie sich leicht mit gelber Farbe. Aus heissem wässerigem Alkohol krystallisirt sie unverändert aus; ein Uebergang in eine isomere Verbindung findet nicht statt.